

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

Cardinal Glass Industries, Inc. 44046.203  
DIALOG English-translation of JP Patent

? s pn=JP 7315874

S6 1 PN=JP 7315874

? t s6/9/1

6/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010558801 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-055755/ 199606

XRAM Acc No: C96-018039

XRPX Acc No: N96-046880

Heat ray shielding glass - having film of e.g. platinum or silicon  
and silver on glass and undercoating and protective films

Patent Assignee: NIPPON SHEET GLASS CO LTD (NIPG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7315874	A	19951205	JP 9543891	A	19950303	199606 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9460423 A 19940330

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7315874	A	7	C03C-017/06	

Abstract (Basic): JP 7315874 A

Glass is obtd. by forming a metallic thin film obtd. by adding 5-20 mol % of at least one of Pd, Pt, Sn, Zn, In, Cr, Ti, Si, Zr, Nb and Ta into an Ag thin film, is formed on a glass base. An undercoating thin film, the metallic thin film and a protective thin film are stacked on the glass base.

ADVANTAGE - Durability of glass can be improved.

Dwg.2/2

Title Terms: HEAT; RAY; SHIELD; GLASS; FILM; PLATINUM; SILICON; SILVER; GLASS; UNDERCOAT; PROTECT; FILM

Derwent Class: L01; Q48

International Patent Class (Main): C03C-017/06

International Patent Class (Additional): C03C-017/36; E06B-005/18

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-G04C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315874

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 3 C 17/06		Z		
17/36				
E O 6 B 5/18				

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-43891	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月3日	(72) 発明者	國定 照房 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-60423	(72) 発明者	荻野 悦男 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)3月30日	(72) 発明者	室町 隆 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大野 精市

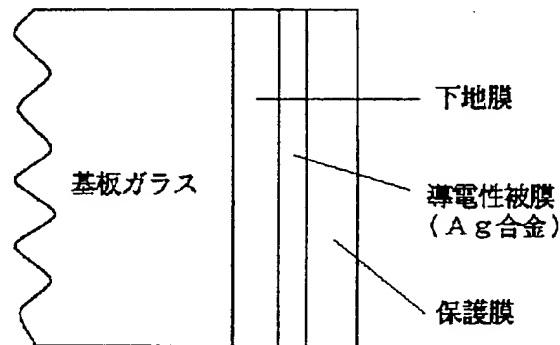
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱線遮蔽ガラス

(57) 【要約】

【目的】 A g 薄膜の特性を利用する熱線遮蔽ガラスであって、複層ガラス等に加工することなく単板で使用できるほどに耐久性を向上させたものを提供する。

【構成】 A g 薄膜に、P d、P t、S n、Z n、I n、C r、T i、S i、Z r、N b、T a からなる群のうち少なくとも一つの元素をモル比で5~20%添加した薄膜を、場合によっては他の薄膜とともに、ガラス基板上に形成した熱線遮蔽ガラス。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板の表面上に金属薄膜を形成してなる熱線遮蔽ガラスにおいて、前記金属薄膜は、Pd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素をモル%で5～20%添加したAgからなることを特徴とする熱線遮蔽ガラス。

【請求項2】 ガラス基板の表面上にこのガラス基板の側から順に、下地薄膜、金属薄膜、保護薄膜を形成してなる熱線遮蔽ガラスにおいて、前記金属薄膜は、Pd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素をモル%で5～20%添加したAgからなることを特徴とする熱線遮蔽ガラス。

【請求項3】 前記下地薄膜は、多結晶体からなることを特徴とする請求項2に記載の熱線遮蔽ガラス。

【請求項4】 前記下地薄膜は、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO、ZrO<sub>2</sub>またはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる多結晶体であることを特徴とする請求項3に記載の熱線遮蔽ガラス。

【請求項5】 前記保護薄膜は、非晶質体からなることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の熱線遮蔽ガラス。

【請求項6】 前記金属薄膜に添加される元素の量は、モル%で13～20%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱線遮蔽ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐久性の高い熱線遮蔽ガラスに関し、さらに詳しくは、Ag薄膜の熱線反射性、低放射特性を利用する耐久性の高い熱線遮蔽ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 導電性の高いAg、Au、Cu、Al等の薄膜は、赤外光をよく反射すると同時にある程度の可視光を透過する性質を有するため、ガラス基板上にこれらの薄膜を形成したものを熱線遮蔽ガラスとして利用することが広く知られている。また、これらの金属薄膜を誘電体薄膜で挟み込んで可視光透過率を引き上げた被膜等も建築用途等に広く用いられている。

【0003】 上記金属のなかではAgが価格が安く可視光透過率が高い等の理由から最も一般的に用いられている。しかし、Ag薄膜は化学的耐久性が悪く大気中では数日以内に劣化するため、従来、Ag薄膜に他の金属を添加すること等により耐久性を向上させる技術が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の技術では、Ag薄膜の耐久性は、一定の範囲で向上するものの、Ag薄膜が大気中に露出する状態で使用できる水準までには至らなかったため、利用に際しては膜面を大気

2

中にさらさないように合わせガラスや複層ガラスに加工する必要があり、製造コストや施工コストが高くなるという問題があった。また、合わせガラスや複層ガラスにした場合であっても、長期の耐久性に関しては十分ではないため、例えば、建築物の中でも竣工後はガラス入れ替え工事が困難である部位については、使用が制限されざるを得ないという問題があった。

【0005】 本発明は、かかる事情に鑑み、可視光透過性、近赤外反射性及び熱放射性に優れるAg薄膜を形成した熱線遮蔽ガラスであって、Ag薄膜の耐久性が、ガラス単板での使用が可能であるほどに向上したものを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、Ag薄膜の主要な劣化モードがAgの酸化や塩化物化といった化学反応によるものではなく、Ag自体が微粒子状に凝集することにより薄膜の連続性が失われて本来の高い導電性を失うことに起因することを見だし、Ag薄膜に添加する元素及びその添加量について種々検討の結果、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明の第1は、ガラス基板の表面上に金属薄膜を形成してなる熱線遮蔽ガラスにおいて、前記金属薄膜は、Pd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素をモル%で5～20%添加したAgからなることを特徴とする熱線遮蔽ガラスである。

【0008】 本発明の第2は、ガラス基板の表面上にこのガラス基板の側から順に、下地薄膜、金属薄膜、保護薄膜を形成してなる熱線遮蔽ガラスにおいて、前記金属薄膜は、Pd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素をモル%で5～20%添加したAgからなることを特徴とする熱線遮蔽ガラスである。

【0009】 本発明の第2においては、さらに耐久性を向上させるため、前記下地薄膜は多結晶体からなることが好ましく、前記保護薄膜は非晶質体からなることが好ましい。

## 【0010】

【作用】 本発明においては、Ag薄膜にPd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素をモル%で5～20%添加し合金化することにより、Agの凝集が抑制されAg薄膜の連続性が保持されて耐久性が向上する。

【0011】 Agに添加する元素が5モル%未満であると、Agの拡散を抑制し凝集を防止する効果が十分ではなく、一方、添加元素の量が20モル%を超えると、Ag薄膜の電気抵抗が高くなりすぎてAg薄膜本来の特性が損なわれる結果となる。

【0012】 また、Agに添加する元素がSi、Zr、Nb、Taからなる群のうち少なくとも1つの元素であ

る場合には、Ag薄膜の機械的強度も向上する。この場合は、添加量がモル%で5~15%であれば特に効果がある。

【0013】本発明の第2においては、下地薄膜を多結晶体とすることにより、下地薄膜とAg合金薄膜の密着性が増し、Ag凝集がさらに抑制されて耐久性向上の効果が増大する。この場合には、同時に、Ag合金薄膜自体も緻密化するため、面積抵抗が非晶質基板の上部に直接Ag合金薄膜を形成する場合よりも小さくなって熱線遮蔽の効果も増大し、耐摩耗性も向上する。

【0014】多結晶性下地薄膜のうち、 $ZnO$ 、 $ITO$ 、 $In_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ はAg合金薄膜の抵抗を下げる効果に特に優れており、また、 $ZrO_2$ は耐薬品性を向上させる効果をも有する。また、これらの酸化物は、ガラス基板上にスパッタリング法で多結晶体の薄膜として成膜する場合に、ガラス基板を意図的に加熱する必要がなく、特に大型基板への成膜を行うときにはコスト低減の効果が大きい。

【0015】また、本発明の第2においては、下地薄膜を2以上の薄膜からなる多層構造としてもよい。例えば、下地薄膜を、ガラス基板側から順に、 $SnO_2$ からなる薄膜と上記多結晶性薄膜の2層構造とすると、ガラス基板と下地薄膜との密着性が向上して上記効果がさらに増大する。また、耐久性をさらに向上させるために、下地薄膜を、ガラス基板側から順に、上記多結晶性薄膜と数オングストローム以下の金属薄膜の2層構造としてもよい。

【0016】Agの凝集は大気中の酸素や水分の存在により促進されるため、本発明の第2において形成する保護薄膜はその存在自体がAg合金薄膜の耐久性向上の効果を有する。しかし、保護薄膜が多結晶性である場合には、結晶粒界からの水分の進入等がAg合金薄膜の耐久性に望ましくない影響を与えるため、保護薄膜は非晶質体であることが好ましい。

【0017】非晶質体として形成できる保護薄膜としては、 $SnO_x$ 、 $TaO_x$ 、 $TiO_x$ 、 $ZrBrO_x$ 、 $SiO_x$ 、 $SiN_x$ 、 $SiN_xO_y$ （ここで、 $x, y$ は非化学量論比の場合を含むことを示す。）等がある。これらの物質からなる保護薄膜は、スパッタリング法により非晶質体として成膜する場合に意識的な加熱を行う必要がなく、上記と同様、成膜コスト低減の効果もある。

【0018】また、本発明の第2においては、保護薄膜を2以上の薄膜からなる多層構造としてもよい。例えば、保護薄膜を成膜する際の雰囲気酸素雰囲気とする場合には、Ag合金薄膜上に、Ar雰囲気中で成膜する数オングストローム以下の薄い金属膜やITO膜をあらかじめ形成することにより、保護薄膜を2層化して雰囲気中の酸素によるAgの凝集促進を防止してもよい。

【0019】本発明によるAg薄膜耐久性の向上は、Ag薄膜等各薄膜の膜厚に特に制限されることなく得られ

るが、熱線遮蔽ガラスとしては、一定の光学的熱的諸特性を有することが使用上求められ、また、下地薄膜及び保護薄膜については、Ag薄膜の耐久性を維持・向上させることも求められるため、各薄膜の膜厚には好ましい範囲が存在する。本発明の第2においては、各薄膜の膜厚の好ましい範囲は以下のとおりである。

#### 【0020】①下地薄膜の膜厚

10~60nmの範囲が好ましい。10nmより薄くなると膜中の結晶粒の発達が不十分となり、Ag薄膜の耐久性向上への寄与が低下する。60nmよりも大きくなると下地薄膜自体の粒構造の発達が過剰になることや膜応力の増大によりAg薄膜耐久性に却って悪影響を与える。

#### 【0021】②Ag薄膜の膜厚

3~20nmの範囲が好ましい。この範囲のなかでは、可視光透過率の向上を重視すると3~8nmが好ましく、熱線反射性や低放射線の向上を重視すると8~20nmが好ましい。

#### 【0022】③保護薄膜の膜厚

20~200nmの範囲が好ましい。20nmより薄くなるとAg薄膜保護の効果が得られにくくなる。200nmよりも厚くなると成膜に対するコストが高くなると共に膜応力の増大により保護性能が却って低下する。また、保護薄膜の膜厚は、所望の可視光特性（反射率・色調）を実現する上でも影響があるため、下地薄膜とAg薄膜の膜厚をも考慮した光学設計により適切な範囲を選択することが好ましい。

#### 【0023】

##### 【実施例】

（実施例1）Agのターゲット上にPdのチップを並べ、チップの量により膜中に含まれるPdの量が変化するようにし、Ar雰囲気下での直流スパッタリング法により板厚3mmの無色フロートガラス上に膜厚が6nm程度になるように制御して金属薄膜の成膜を行った。これと同様の方法により厚く成膜した金属膜をICP法により分析して組成を求めた。試料成膜直後の面積抵抗値、可視光透過率を測定した後、大気中での昇温試験（200℃、3時間放置）を行った。結果を表1に示す。Pdの量が5モル%未満の試料ではいずれも昇温試験によりAgの凝集が認められた。一方、5モル%以上Pdが添加されている試料には凝集が認められなかった。尚、凝集の有無は電子顕微鏡による観察により行った。

【0024】上記と同様の方法により作製した試料について高温高湿試験（85℃、95%RH、48時間放置）を行い、試験後、Ag薄膜の凝集の有無を調べた。結果を同じく表1に示す。Pdの添加量が13モル%未満の試料では凝集を生じていたが、13モル%以上Pdを添加した試料では凝集は認められなかった。

【0025】Pdを添加した合金膜は、Pdの添加量が

増えるに従って電気抵抗が増加し、同時に可視光透過率が減少した。一般に、熱線遮蔽ガラスとしては、視認性や眺望の確保のため可視光透過率は50%以上、熱線反射特性を確保するため被膜の面積抵抗値は $40\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。かかる条件を満たすPdの添加量は表1より20モル%以下である。

【0026】尚、本実施例においては、合金ターゲットの作製の容易さを考慮すると、Pdの添加量がモル%で13~17%が特に好ましい。

【0027】(実施例2) AgにSn、Pd、ZnまたはInを15モル%含ませた合金ターゲットをそれぞれの添加元素について準備し、板厚3mmの無色フロートガラス上に、Ar雰囲気の下で直流スパッタリング法により金属薄膜の成膜を行った。得られた膜の厚みは約8nmであり、その面積抵抗はいずれも約 $20\Omega/\square$ 前後であった。また、これらの膜を付けたガラスの可視光透過率はいずれも50%以上であった。ICP法による膜の分析の結果、それぞれターゲットと同一組成の膜ができていることがわかった。これらの膜を付けたガラスに対して実施例1と同様に大気中昇温試験と高温高湿試験を実施したが、Ag薄膜の凝集は認められなかった。

【0028】(実施例3) Agのターゲット上にPt、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taのいずれかのチップを並べ、Ar雰囲気の下での直流スパッタリング法により板厚3mmの無色フロートガラス上に膜厚がほぼ8nm程度になるように制御して各々の元素を含むAg金属膜の成膜を行った。得られた試料の成膜直後の面積抵抗値はいずれも $40\Omega/\square$ 以下であり、可視光透過率は50%以上であった。これと同様の方法により膜を厚くつけて行った組成の測定結果を表2に示す。これらの試料は大気中昇温試験によってはいずれも凝集を起こさなかった。また、金属針を押しつけて傷つき性を調べたところ、Ag単体の膜に比較して傷が付きにくく、添加元素がSi、Zr、Nb、Taの場合にその効果が顕著であった。

【0029】(実施例4) 板厚3mmの無色フロートガラス基板上に、金属酸化物被膜( $ZnO$ 、 $ITO$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ または $SiO_2$ )をスパッタリング法により約40nmの厚さになるように成膜し、その上層に、真空を破らずに続けてPdを15モル%含むAg合金ターゲットをAr雰囲気においてスパッタして金属薄膜を約8nmの厚みに成膜した。これらの膜を形成したガラスに対して高温高湿試験(85℃、95%RH、240時間放置)を実施し、膜に凝集等の劣化が生じるかを調べた。試験の結果を表3に示す。

【0030】また、前記の金属酸化物膜を単独で成膜し

た試料を作製してX線回折を行い、膜に結晶粒が成長しているかどうかを調べた。その結果を表3に併せて示す。膜の劣化が認められなかった試料は、 $ZnO$ 、 $ITO$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$ のいずれかの下地薄膜を成膜したものであり、これらの酸化物薄膜はいずれもX線回折の結果から膜は多結晶化しているものであった。膜が劣化しやすかった試料の下地薄膜である $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ の酸化物薄膜はX線回折の結果からは結晶粒がほとんど発達していない非晶質とみなし得る膜であった。

【0031】(実施例5) 実施例4に記載した下地薄膜として約40nmのITO層または $SnO_2$ を形成し、その上層にAgに15%のPdを添加したターゲットをスパッタしてPdが添加されたAg合金薄膜を約10nmの厚さに成膜した。さらに、その上層にITOをAr雰囲気中で約1nm成膜した。続けて、その上層に $SnO_x$ (約30nm)、 $SnO_2$ (約20nm)+ $TaO_x$ (約20nm)、または $ZrO_x$ (約30nm)を成膜して、ITO膜との多層構造となる保護薄膜を形成した(ここで、 $x$ は非化学量論比の場合を含むことを示す。)。これらの試料を加圧された恒温恒圧試験(プレッシャックカー試験; 120℃、95%RH、72時間放置)、塩水噴霧試験(120時間放置)を実施した。結果を実施例4において作製した試料についての試験結果と共に表4に示す。いずれの試験においても、下地薄膜に $SnO_2$ を用いた試料には劣化が認められた。下地薄膜にITOを用いた試料は保護薄膜に多結晶性の $ZrO_2$ を用いたもの以外は劣化がほとんど認められなかった。

【0032】また、これらの試料のテーバー式摩耗試験の劣化の程度は下地薄膜にITOを用いたもののほうが少なかった。摩耗痕を分析すると、ITO下地薄膜の上にAg合金薄膜をつけたものの疵部分には、Ag合金薄膜が下地薄膜の上部に残っていたが、 $SnO_2$ 下地薄膜の上にAg合金薄膜を成膜したものの疵部分には、Ag合金薄膜は残存していなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、従来、耐久性が十分ではないために、合わせガラスや複層ガラスとしてしか利用できなかったAg薄膜の諸特性を単板ガラスとしても利用できる。また、合わせガラスや複層ガラスに本発明の膜を使用すれば、耐久性を従来に比較して飛躍的に高めることができるため、建築物において窓ガラス入れ替え工事が困難な部分にも設置することができるなどの効果が得られる。

【0034】

【表1】

試料番号	Pd添加量 ( $\pm$ %)	面積抵抗 ( $\Omega/\square$ )	可視光 透過率 (%)	昇温試験 (Ag凝集) 無○ 有×	恒温恒湿 (Ag凝集) 無○ 有×
1-1	3.6	13	78	×	×
1-2	7.1	21	75	○	×
1-3	12.3	27	73	○	×
1-4	14.8	30	70	○	○
1-5	19.8	36	64	○	○
1-6	26.1	41	48	○	○

【0035】

30 【表2】

試料番号	添加元素	添加量 ( $\pm$ %)	試料番号	添加元素	添加量 ( $\pm$ %)
3-1	P t	10.4	3-5	Z r	9.1
3-2	C r	6.3	3-6	N b	14.0
3-3	T i	12.0	3-7	T a	7.9
3-4	S i	5.5			

[0036]

\* \* [表3]

試料番号	下地膜の種類	下地膜の 結晶性	AgPd膜の 面積抵抗 ( $\Omega/\square$ )	恒温恒湿試験 (240時間後) 被膜の劣化 無○ 有×
4-1	ZnO	多結晶	15	○
4-2	ITO	多結晶	17	○
4-3	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	多結晶	16	○
4-4	ZrO <sub>2</sub>	多結晶	24	○
4-5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	多結晶	20	○
4-6	SnO <sub>2</sub>	非晶質	31	×
4-7	TiO <sub>2</sub>	非晶質	28	×
4-8	SiO <sub>2</sub>	非晶質	35	×

[0037]

[表4]



試料 番号	下地膜	保護膜	フレッシ-クォー (72時間後) 被膜の劣化 無○ 有×	塩水噴霧試験 (120時間後) 被膜の劣化 無○ 有×
4-2	ITO	なし	○	×
4-6	SnO <sub>2</sub>	なし	×	×
5-1	ITO	ITO/SnO <sub>2</sub>	○	○
5-2	SnO <sub>2</sub>	ITO/SnO <sub>2</sub>	×	×
5-3	ITO	ITO/SnO <sub>2</sub> /TaO <sub>2</sub>	○	○
5-4	SnO <sub>2</sub>	ITO/SnO <sub>2</sub> /TaO <sub>2</sub>	×	×
5-5	ITO	ITO/ZrO <sub>2</sub>	×	×

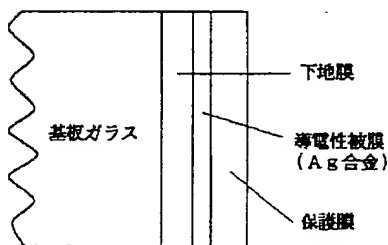
【0038】

【図面の簡単な説明】

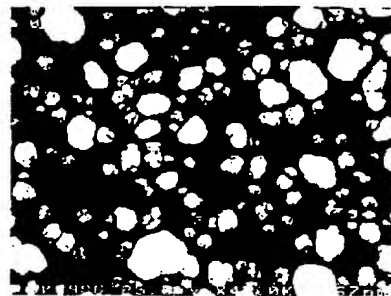
【図1】 本発明の第2による熱線遮蔽ガラスの断面構造を示す模式図。

【図2】 実施例1においてAg薄膜の凝集が認められた試料の走査型電子顕微鏡による表面観察写真（倍率45000倍）。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 村田 健治  
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(72)発明者 角 俊雄  
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内